

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-064840

(43)Date of publication of application : 12.04.1984

(51)Int.Cl.

G03C 1/72

G03F 7/08

(21)Application number : 57-175177

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 05.10.1982

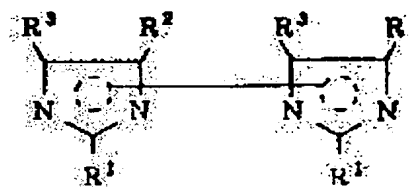
(72)Inventor : NAGASAKA HIDEKI
TAKAHASHI NORIAKI

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a positive type photosensitive composition having high sensitivity and capable of being spectrally sensitized by incorporating a specified compound, hexarylbimidazole and an alkali-soluble org. polymer.

CONSTITUTION: One or more kinds of compounds (A) selected from ethanol- amine derivs., benzaldehyde derivs., adducts of acid chlorides such as acetyl chloride to pyridine, and dibasic carboxylic acid anhydrides such as phthalic anhydride are mixed with hexarylbimidazole (B) represented by the formula (where each of R¹WR³ is aryl, and each ring is aromatic nonlocalized electrons satisfying the valences of the constituent atoms of each imidazolyl ring) and an alkali-soluble org. polymer (C) such as a methacrylic acid-styrene copolymer in (0.1W0.6):(0.1W0.6):1 weight ratio. The mixture is dissolved in a solvent such as methyl ethyl ketone and applied to a support.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—64840

⑤ Int. Cl.³
G 03 C 1/72
G 03 F 7/08

識別記号

庁内整理番号
7267—2H
7124—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 感光性組成物

① 特 願 昭57—175177

② 出 願 昭57(1982)10月5日

⑦ 発 明 者 長坂英樹

横浜市緑区鴨志田町1000番地三
菱化成工業株式会社総合研究所
内

⑧ 発 明 者 高橋徳明

横浜市緑区鴨志田町1000番地三
菱化成工業株式会社総合研究所
内

⑨ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

④ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

感光性組成物

2 特許請求の範囲

- (1) (a)エタノールアミン誘導体、ペンズアルデヒド誘導体、酸クロライドとビリジンの付加物または二塩基性カルボン酸無水物、(b)ヘキサアリアルビイミダゾール、および、(c)アルカリ可溶性有機重合体を含有することを特徴とする感光性組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、ポジ型レリーフ像を与える新規な感光性組成物に関するものである。特に、分光増感が可能な高感度ポジ型感光性組成物に関するものである。

従来、ポジ型レリーフ像を与える感光材料としては、 α -ナフトキノンジアジド誘導体をノボラック樹脂などのアルカリ可溶性結合剤中に混合もしくは化学結合させた系が実用に供せられてきた。確かに、この系はある限定された応用範囲においてはほぼ満足すべき特性を備えているが同時に若干の欠点が存在し、その為その改良技術が望まれていた。即ち、前記系の欠点は例えば、分光増感がほぼ不可能であることから使用光源の波長域を自由に選択できない点、感光時に光分解により窒素ガスの発生を伴う為にしばしば接着性、解像性を低下させることなどである。

かかるポジ作用を示す異なる感光系として、従来、いくつかの提案がなされてきた。例えば、

ビニルケトン類の共重合体 (Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers, P. 272, 281, 307 ; ACS Symp. Ser. 25)、光分解性酸発生剤とエーテル基含有主鎖構造を有するポリマーとの系 (特開昭 55-12995 号、同 56-17345 号、米国特許第 3779778 号、西独公開特許第 2610842 号、同 2718254 号)、ニトロ芳香族化合物をポリマーに添加混合もしくは結合させた系 (特開昭 53-133023 号、西独公開特許第 936371 号、同 2150691 号、同 2242106 号、同 2242394 号、米国特許第 3991033 号、英国特許第 1158843 号)、光重合禁止剤を含む光重合系 (特開昭 50-4562³号、同 52-111985 号)、ビイミダゾールと酸可溶性樹脂との系 (英国特許第 1168182 号)、ビイミダゾールとジヒドロピダジンとの系 (特公昭 56-44416 号) など が挙げられるがこれらの系は感度、作業性、現像特性などまだ多くの課題が残されていた。

これら従来技術の欠点に鑑み、本発明者らは

検討を重ねた結果、優れた特性を有する新規感光系を見出した。

即ち、本発明の要旨は、(a)エタノールアミン誘導体、ベンズアルデヒド誘導体、酸クロライドとビリジンの付加物または二塩基性カルボン酸無水物、(b)ヘキサアリアルビイミダゾールおよび、(c)アルカリ可溶性有機重合体を含有することを特徴とする感光性組成物に存する。

本発明を更に詳細に説明するに、本発明は活性光線的作用によりポジ型作動する新規な感光性組成物を提供するものであり、該組成物は次の 3 成分を必須の構成成分とする。

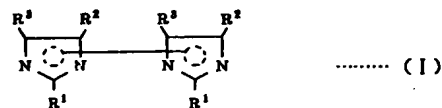
第 1 の成分 (a) は下記の化合物群より選択される少なくとも一種の化合物であり、具体的には、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等のエタノールアミン類；テレフタルアルデヒド、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド、p-ニ

- 3 -

トロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、p-アセトアミドベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、p-シアノベンズアルデヒド等のベンズアルデヒド類；塩化ベンゾイル、塩化アセチル、塩化オクタノイル、塩化アクリロイル等の酸クロライドとビリジンの付加物；無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等の二塩基性カルボン酸無水物が挙げられる。本発明においては、エタノールアミン類、特に、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが好適に使用できる。

本発明組成物を構成する第 2 の成分 (b) はヘキサアリアルビイミダゾールである。これは 2,4,5-トリアリアルイミダゾリル二量体ともいわれるもので、2 個のイミダゾールが 1 個の共有結合した構造を有し、一般式

- 4 -



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はアリアル基を示し、点線の内はイミダゾリル環の構成原子の原子価を満足する芳香族性非局在化電子を示す。) で表わされる。

前記アリアル基の例としてはフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、ビリジル基、チエニル基、フリル基を挙げることができる。これらアリアル基は光解離反応を妨害せずかつ安定性を増加させる様な置換基を有していてもよく、例えば、2 位および 2' 位のアリアル基がオルト置換されたフェニル基であつてオルト置換基として弗素原子、塩素原子、臭素原子、メトキシ基、メチル基を有するものが挙げられる。好ましいヘキサアリアルビイミダゾールを具体的に挙げれば、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4', 5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、

- 5 -

- 320 -

- 6 -

2,2'-ビス(オ-ブプロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(オ, p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(メ-メトキシフェニル)ビイミダゾール、特に好ましくは、2,2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール等があげられる。これらのヘキサアリアルビイミダゾール類は例えば Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 565 (1960) および J. Org. Chem. 36 [16] 2262 (1971) に開示されている方法により容易に合成することができる。

本発明の組成物を構成する第3の成分(c)はアルカリ可溶性有機重合体である。該重合体としては、例えば、アクリル酸またはメタクリル酸の一連の共重合体、具体的には、メタクリル酸/メチルメタクリレート共重合体、メタクリル酸とスチレン、酢酸ビニル、またはビニルピロリドンのいずれかとの共重合体、あるいは、メ

タクリル酸、イタコン酸およびマレイン酸誘導体と前述したスチレン、酢酸ビニルまたはビニルピロリドン等の共重合体との組合せから成る共重合体、その他、「ノボラック」の名称で知られているフェノール-ホルムアルデヒド樹脂を挙げることができる。特に、メタクリル酸/メチルメタクリレート共重合体が好適に使用できる。

本発明においては、前記成分(a)は、例えば、メチルメタクリレート/N-メタクリルピリジニウムクロリド/メタクリル酸ターポリマー、メチルメタクリレート/4-ホルミルフェニルメタクリレート/メタクリル酸ターポリマー等の様に前記成分(c)に導入していてもよい。

以上本発明の感光性組成物の各成分について具体例を示したが、これら3成分の使用割合は、重量比で(a):(b):(c)=a/〜a6:a/〜a6:1の範囲内において用いるのが好ましい。前記組成物には、更に、第4成分として分光増感剤を添加するのが有利である。分光増感剤とし

- 7 -

ては例えば、2-(p-ジエチルアミノステリル)-ベンゾチアゾール、2-(p-ジエチルアミノステリル)-ベンゾ[4,5]ベンゾチアゾール、1,8-ジメトキシアントラキノ、2-ジベンゾイルメチレン-1-メチル-ベンゾ[4,5]ベンゾチアゾリン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、p-ジメチルアミノステリルフェニルケトン、トリフェニルチオビリウムパークロレートなどが好適である。分光増感剤は重電品で成分(c)に対しa0.2〜a/1の範囲で用いるのが好ましい。本組成物には更に公知の着色料、可塑剤などを添加することもできる。

以上述べた諸成分は、適当な溶媒を用いて溶解混合し、支持体上に塗布される。好適な溶媒としては例えば、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、トルエン、ジメチルホルムアミド、エタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ベントキソン等がある。支持体としては目的用途に応じて異なるが、例え

- 8 -

ば、アルミニウム、銅、亜鉛などの金属シート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンなどのポリマーシート、その他紙類、ガラスシート等にも適用できる。

か様にして作成された感光部材は画像状に露光され、次いでアルカリ性現像液により現像される。その結果、露光部が洗去され支持体上にポジ型レリーフ像が形成される。

本発明の組成物に適用し得る露光光源としてはカーボンアーク、高圧水銀燈、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、クリプトンレーザー等180nm以上の紫外線、可視光線を含む汎用の光源を好適に使用し得る。

本発明の光重合性組成物は広範囲な応用分野に有用であつて例えば平版、凹版、凸版等の印刷版の作成、プリント配線やICの作成の為にフォトレジストや、ドライフィルム、レリーフ

像、非銀塩リスフィルム、画像複製などの画像形成等に利用できる。

以下、本発明を実施例ならびに比較例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

ポリメチルメタクリレート BR-83 (三菱レーヨン社製) を常法に従い 2.5 mol % 部分加水分解して得られるメタクリレート/メタクリル酸共重合体 1.0 g、2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール 5.0 g および、ピクトリアビュアブルー[®] BOH (保土谷化学社製) 8 g をメチルエチルケトン 19 g に溶解し、更にトリエタノールアミン 20.0 g を添加溶解し感光液を調製した。前記感光液を砂目立て後陽極酸化処理を施したアルミシートに乾燥膜厚 1.4 μm となる模塗布し、試料を作製した。次いで真空焼き枠中にて試料上にステップタブレット (イーストマンコダック社製) と陽面マスクフィルムを配し

て露光した。露光条件は高圧水銀燈 (光強度 80 mw/cm²)、5 分間照射であつた。次にブテルセロソルブ 4.5 重量部、ケイ酸ソーダ 2.5 重量部を含む水溶液に 2 分間浸漬したところ、露光部の感光層が溶解除去され優れた陽画像を得た。またステップ感度は 4 段クリアーを示した。

実施例 2 および 3

実施例 1 で用いたトリエタノールアミンに代え、ジエタノールアミン及び N-フェニルジエタノールアミンを用いた他は実施例 1 と同様な条件で行なつた結果、優れた陽画像が得られ、各々 4 段クリアー及び 3 段クリアーのステップ感度を示した。

実施例 4 ~ 9

実施例 1 においてトリエタノールアミンに代え、p-ジエチルアミンベンズアルデヒドを用いた以外は実施例 1 と同様な条件下で検討を行なつた。その結果、優れた陽画像が得られ、3 段クリアー感度を示した。更に、p-ジエチルアミノベンズアルデヒドを他の置換ベンズアル

- 11 -

デヒド、即ち、テレフタルアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-アセトアミドベンズアルデヒド、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒドに代えたところほぼ同様の感度を示した。

実施例 10 ~ 12

実施例 1 においてトリエタノールアミンに代え、塩化ベンゾイル/ビリジン等モル付加物を用いた以外は実施例 1 と同様な条件下で検討を行なつた。その結果、優れた陽画像が得られ 3 段クリアー感度を示した。更に、塩化ベンゾイル/ビリジン等モル付加物に代え、塩化オクタノイル/ビリジン等モル付加物、塩化アクリロイル/ビリジン等モル付加物を用いた場合もほぼ同様な感度を示した。

実施例 13 ~ 15

実施例 1 のトリエタノールアミンに代え、無水コハク酸を用いた以外は実施例 1 と同様な条件下で検討を行なつた。その結果、陽画像が得られ 2 段クリアー感度を示した。更に無水コハ

- 12 -

ク酸に代え、無水マレイン酸、無水フタル酸を用いた場合もほぼ同様な感度を示した。

実施例 16

ノボラック樹脂 BK-3 (住友ジュレス社製) 1 g、o-ニトロベンズアルデヒド 0.5 g、2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール 0.2 g および、ピクトリアビュアブルー[®] BOH 8 g をメチルエチルケトン 19 g に溶解し実施例 1 と同様に試料を作成し、露光を行なつた。次いで、水酸化ナトリウム 1 重量部、ケイ酸ソーダ 3 重量部を含む水溶液により 2 分間の浸漬現像を行なつた結果、優れた陽画像を得た。ステップ感度は 2 段クリアーであつた。

比較例 1

実施例 16 においてビイミダゾールを除いた以外は同一の条件下で評価を行なつた。得られた画像は画線部が剥離し劣悪な画像特性を示した。

- 13 -

- 322 -

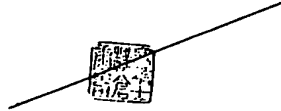
- 14 -

実施例 / 7

実施例 / 7 で用いたものと同じの感光液に更に増感剤として γ -p-ジエチルアミノステリルベンゾチアゾール 80 部を添加した以外は実施例 / 7 と同様な条件下で検討した。その結果、優れた陽画像が得られ、ステップ感度は 8 段クリアーであつた。

実施例 / 8

実施例 / 7 で用いた増感剤に代え、表 / 記載の増感剤を使用し、同様に試料を作成した。キセノン短分光照射装置（ナルミ社製）を用いて分光感度特性を調べた。結果を表 / に示すがいずれも良好な分光感度を有することが分つた。



- 15 -

イミダゾールに代え、2,2'-ビス(4-ブロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール及び2,2'-ビス(4,4'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾールを用いた以外は実施例 / 7 と同一条件下で検討した。その結果、共に優れた陽画像が得られ、クリアー感度は各々 8.5 段及び 8 段を示した。

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか / 名

表 /

使用増感剤	分光感度長波長端
2-(p-ジエチルアミノステリル)-ベンゾ[4,5]ベンゾチアゾール	500nm
p-ジメチルアミノステリルフェニルケトン	500nm
γ -ジベンゾイルメチレン- α -メチル- β -ベンゾ[4,5]ベンゾチアゾリン	440nm
1,8-ジメトキシアントラキノン	430nm
4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン	435nm

実施例 / 9 および 10

実施例 / 7 に於て用いた 2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビ

- 16 -